

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Kimio Takahashi Attorney Docket No. 075834.00410
Serial No.: Herewith
Filed: Herewith
Invention: "MAGNETIC RECORDING MEDIUM"

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SIR:

Applicant hereby submit a certified copy of Japanese Patent Application Number JP2002-200030 filed July 9, 2002 and hereby claims priority in the attached United States patent application under the provisions of 35 USC §119. Applicant request that the claim for priority to this previously filed patent application be made of record in this application.

Date: 07/3/03

Respectfully submitted,


Reg. #37,607
Robert J. Depke
HOLLAND & KNIGHT LLC
131 South Dearborn Street, 30th Floor
Chicago, Illinois 60603
Tel: (312) 422-9050
Attorney for Applicants

803P0786US

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月 9日

出願番号

Application Number:

特願2002-200030

[ST.10/C]:

[JP2002-200030]

出願人

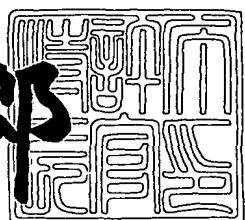
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3037336

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290308002

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 05/00

G11B 05/78

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 高橋 公雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090527

【弁理士】

【氏名又は名称】 館野 千恵子

【電話番号】 03-5731-9081

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011084

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010570

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 長尺状の非磁性支持体上に、下地層、および真空薄膜形成技術によって形成されてなる膜厚55nm以下の磁性層を有する磁気記録媒体であって、

磁気抵抗効果型磁気ヘッド若しくは巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを摺動することにより信号の再生が行われるものであり、

上記下地層は、膜厚2nm以上50nm以下の窒化珪素膜よりなるものであることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 長尺状の非磁性支持体の一主面に、真空薄膜形成技術によって形成されてなる膜厚55nm以下の磁性層を有し、当該磁性層とは反対側の主面に裏面下地層を有する磁気記録媒体であって、

磁気抵抗効果型磁気ヘッド若しくは巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを摺動することにより信号の再生が行われるものであり、

上記裏面下地層は、窒化珪素膜よりなるものであることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項3】 上記裏面下地層は、膜厚2nm以上200nm以下の窒化珪素膜よりなるものであることを特徴とする請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 上記非磁性支持体の磁性層形成面側とは反対側の主面に、上記裏面下地層と、バックコート層とが順次積層形成されていることを特徴とする請求項2に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高密度磁気記録媒体に関するものであり、特に、磁気抵抗効果型磁気ヘッド(MRヘッド)、若しくは巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッド(GMRヘッド)を用いたシステムにおいて、信号の再生がなされる磁気記録媒体に係る。

【0002】

【従来の技術】

近年、ビデオテープレコーダー等の分野においては、高画質化及び高記録密度化を図るため、非磁性支持体上に直接、金属磁性材料、Co-Ni系合金、Co-Cr系合金、Co-COO系金属酸化物等の各種磁性材料を、真空薄膜形成技術を用いて被着させて磁性層を形成する、いわゆる金属薄膜型の磁気記録媒体が提案されている。このような金属薄膜型の磁気記録媒体は、例えばハイバンド8mmビデオテープレコーダーや、デジタルビデオテープレコーダー用の蒸着テープ等として実用化されている。

【0003】

上記金属薄膜型の磁気記録媒体は、保磁力や角型比に優れ、また磁性層を極めて薄層に形成できることから、短波長領域での電磁変換特性に優れ、記録減磁や再生時の厚み損失が著しく小さく、また、磁性粉末を結合剤に分散させた磁性塗料によって磁性層を形成した、いわゆる塗布型の磁気記録媒体と異なり、磁性層中に非磁性材料である結合剤が混入されないので、強磁性金属微粒子の充填密度を高めることができる等、種々の利点を有している。

【0004】

また、磁気テープ等の磁気記録媒体のデータストリーマーとしての需要が高まるに伴い、さらなる磁気記録媒体の高記録密度化が要求されてきている。さらに、記録情報の再生を行う際に用いる磁気ヘッドとして、従来の誘導型ヘッドに代わり磁気抵抗効果型磁気ヘッド(MRヘッド)が適用されるようになってきている。

MRヘッドは、磁性層からの微小な漏洩磁束を高感度に検出することができるため、記録密度の向上を達成する上において有効である。

【0005】

ところで、上記MRヘッドには漏洩磁束に対する感度が飽和する検知上限があり、MRヘッドの設計以上に大きな漏洩磁束を検出することができないため、MRヘッドにより信号の再生を行う磁気記録媒体においては、磁性層を薄層化してこれを最適化する必要がある。

また、一般に磁気記録テープシステムは、テープの磁化量の劣化が16%以上

である場合、劣化量が大きすぎて充分な再生信号が得られなくなるため、テープ磁化量の劣化が15%以内であることを想定してシステムが形成されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、磁性層の薄層化が進むと、磁気記録媒体を高温多湿の環境下で保存した際に、腐食により磁気特性の劣化の影響を受けやすくなる問題点があった。これに対応して、蒸着テープ等の磁気記録媒体においては、磁性層の耐食性および走行耐久性を向上させることを目的として、磁性層上にダイヤモンドライクカーボンからなる保護層を形成することとした。ダイヤモンドライクカーボンからなる保護層は、スパッタリング法などの真空薄膜形成技術を用いて成膜したカーボンからなる保護層に比べ緻密性に優れ、磁性層の耐食性を飛躍的に向上させることができるという利点を有している。

【0007】

一方、磁性層の腐食は、雰囲気中の酸素や水分が存在することによって、磁性金属が酸化することにより進行する。腐食が進行したサンプル磁気記録媒体の磁性層膜厚方向の酸素含有率分布を解析することによって、腐食メカニズムについて検討した結果、腐食はダイヤモンドライクカーボン膜よりなる保護層を形成した表面側に比べ、非磁性支持体側から進行していることが明らかになった。これは、蒸着テープ等の磁気記録媒体に使用されているポリエチレンテレフタレート（以下、P E Tと称する）等の非磁性支持体は、酸素や水分の透過性が大きいためであると考えられる。

【0008】

上述したような非磁性支持体を透過する酸素や水分等の腐食を進行させる物質を抑制するためには、非磁性支持体上に金属、又は金属酸化物からなるシールド層を形成して磁性層の酸化を抑制することが有効である。しかしながら、このようなシールド層は、金属粒子や金属の酸化物粒子界面からの酸素や水分の透過性が大きく、充分なシールド効果を得るためにシールド層の膜厚を必然的に非常に厚くすることが必要であった。

【0009】

しかしながら、シールド層の膜厚を厚く形成すると表面形状が粗くなるため、最終的に得られる磁性層の表面粗度も大きくなつて、磁気記録媒体としての媒体ノイズが増大する問題があり、また高密度記録の磁気記録媒体が得られなくなるという問題があつた。

【0010】

上述した問題点は、磁気記録媒体に対する再生ヘッドとしてMRヘッドに代えて、より再生感度が良く、高周波用として高密度記録により好適である巨大磁気抵抗効果型ヘッド（GMRヘッド）を適用した場合には磁性層の膜厚をさらに薄くする必要があるため、より深刻な問題となる。

【0011】

また、蒸着テープ等の磁気記録媒体では、磁性層やシールド層に用いられる金属材料や金属酸化物材料の熱膨張係数が、通常非磁性支持体の材料として用いられる樹脂と異なるため、磁気記録媒体の製造工程で発生する熱履歴に対して、いわゆるカッピングやカーリングが発生する。

カッピングやカーリングがある限度を越えると、ビデオテープレコーダーで使用する際の、入口および出口での当たりが悪くなつたり、テープがドラムに巻き付く時にドラムより突き出しているヘッドとの干渉がおきたりして、テープエッジにダメージが入る、いわゆるヘッド叩きが発生する。そのため、できるだけテープの面は平らな状態を保ち続けることが要求されている。

【0012】

この要求に対して、従来においては、磁気記録媒体製造工程中の一工程として、意図的に磁性層面に、数十℃～数百℃に加熱、加圧する処理を行うことによつて、カッピングやカーリングのない状態する製法、いわゆるホットロールという製法が実用化されている。

【0013】

しかしながら、上記のように意図的に熱履歴を加える方法では、出荷時あるいは出荷から数年にわたる経時変化に対してはカッピングやカーリングを実用上問題の無いレベルに保つことはできるが、さらに長期にわたる保存に対しては、問題の発生するレベルまで変化してしまう。

【0014】

そこで本発明においては、上述した問題に鑑みて、特に薄層化した磁性層を有する磁気記録媒体の構成についての検討を行い、優れた耐食性と耐久性とを備えた高密度記録の磁気記録媒体を提供することを目的とした。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、長尺状の非磁性支持体上に、下地層および真空薄膜形成技術によって形成されてなる膜厚55nm以下の磁性層を有し、磁気抵抗効果型磁気ヘッド若しくは巨大磁気抵抗果型磁気ヘッドを摺動することにより信号の再生が行われる磁気記録媒体であって、特に下地層が膜厚2nm以上50nm以下の窒化珪素膜よりなる構成の磁気記録媒体を提供する。

【0016】

また、本発明においては、長尺状の非磁性支持体の一主面に、真空薄膜形成技術によって形成されてなる膜厚55nm以下の磁性層を有し、磁性層とは反対側の主面に裏面下地層を有し、磁気抵抗効果型磁気ヘッド若しくは巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを摺動することにより信号の再生が行われる磁気記録媒体であって、特に裏面下地層が窒化珪素膜よりなるものとした構成の磁気記録媒体を提供する。

【0017】

本発明の磁気記録媒体によれば、磁性層の下地層として、膜厚が2nm以上50nm以下の窒化珪素を形成したことによって、電磁変換特性を劣化させることなく、耐食性を向上が図られる。

【0018】

また、本発明の磁気記録媒体によれば、非磁性支持体上の磁性層が形成される面と反対側の主面に、膜厚が2nm以上200nm以下の窒化珪素膜よりなる裏面下地層を形成したことによって、電磁変換特性を劣化させることなく耐食性と保存性を向上が図られ、長期保存後における形状変化が非常に小さく、極めて安定性高い磁気記録媒体が得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の磁気記録媒体の具体的な実施形態について説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0020】

本発明の磁気記録媒体10の一例の概略断面図を図1に示す。

磁気記録媒体10は、長尺状の非磁性支持体1上に、下地層2、磁性層3、および保護層4が順次形成され、磁性層形成面側とは反対側の主面にバックコート層5が形成されている構成を有している。

本発明の磁気記録媒体10は、特に磁気抵抗効果型磁気ヘッド（MRヘッド）若しくは巨大磁気抵抗効果型ヘッド（GMRヘッド）に対し摺動状態で用いられるものとする。なお、磁気ヘッドの「摺動状態」とは、MRヘッド若しくはGMRヘッドのみが摺動している場合、本発明の磁気記録媒体のみがMRヘッド若しくはGMRヘッドに対して摺動している場合、又はこれらの両方が摺動している場合を意味するものとする。

以下、磁気記録媒体10を構成する各層について説明する。

【0021】

非磁性支持体1としては、通常この種の磁気記録媒体の基体として用いられている公知の材料をいずれも適用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテートなどのセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等のプラスチック等を挙げることができる。

【0022】

非磁性支持体1の磁性層2形成面側には、バインダー樹脂、フィラー及び界面活性剤を含有する塗料によりコーティング層（図示せず）を形成してもよく、これにより表面に微細な凹凸を付加したり、機械的な強度を高めたりすることができる。

このコーティング層用のバインダー樹脂には、例えば水性ポリエステル樹脂、水性アクリル樹脂、水性ポリウレタン樹脂等を適用することができる。

フィラーには、耐熱性ポリマーからなる粒子、二酸化ケイ素、炭酸カルシウム等を適用することができる。

また、このコーティング層に含まれるフィラーの平均粒径は5~30nm、フィラーによる表面突起の密度は50~3000万個/mm²程度とすることが好ましい。これにより走行耐久性および電磁変換特性の向上を図ることができる。

【0023】

下地層2は、膜厚2nm以上50nm以下の窒化珪素膜とする。

この下地層2は、後述する磁性層3の腐食を防止するいわゆるシールド層としての機能を有するものであり、真空薄膜形成技術によって形成する。

真空薄膜形成技術としては、アルゴンを主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こし、生じたアルゴンイオンで窒化珪素からなるターゲットの表面原子をたたき出すスパッタリング法や、アルゴンと窒素を主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こし、生じたアルゴンや窒素のイオンで珪素からなるターゲットの表面原子をたたき出すとともに窒化反応させる反応性スパッタ法等、いわゆる物理的成膜法（PVD法：Physical Vapor Deposition）が挙げられる。PVD法は、成膜工程が容易で、かつ成膜性も良好であるという利点を有する。

【0024】

また下地層2は、例えばプラズマCVD（化学的気相成長法：Chemical Vapor Deposition）連続膜形成装置を用いて、CVD法によって形成することもできる。

CVD方式としては、メッシュ電極DCプラズマ方式、電子ビーム励起プラズマソース方式、冷陰極イオンソース方式、イオン化蒸着方式、触媒CVD方式等の、従来公知の方式をいずれも使用することができる。上記メッシュ電極DCプラズマ方式は、成膜電流を流すための電極層を非磁性支持体1上に必要とするが、成膜速度に優れているという利点を有している。また、上記電子ビーム励起プラズマソース方式、上記冷陰極イオンソース方式、上記イオン化蒸着方式、および上記触媒CVD方式は、電極層を必要とせず、絶縁体である非磁性支持体1上に直接成膜できるという利点を有している。

CVD方式における原料ガスとしては、シランとアンモニア等、従来公知の材

料をいずれも使用することができる。また、プラズマ生成時には、HeやN₂等が導入されていても良い。

【0025】

非磁性支持体1と下地層2との間には、窒化珪素膜の成膜性を向上させるために、所定の電極層（図示せず）を形成しても良い。

電極層は、導電性に優れたCo、Cu、Ni、Fe、Zr、Pt、Au、Ta、W、Ag、Al、Mn、Cr、Ti、V、Nb、Moなどの金属材料によって形成することが好ましい。

【0026】

さらに、下地層2と後述する磁性層3の間には、磁性層3の結晶粒子を微細化させ、配向性を向上させるために、真空薄膜形成技術を用いて所定の中間層（図示せず）を形成しても良い。

この中間層は、Co、Cu、Ni、Fe、Zr、Pt、Au、Ta、W、Ag、Al、Mn、Cr、Ti、V、Nb、Mo、Ru等の金属材料の他、これらのうちの2種類以上を組み合わせた合金、また、これらの金属材料と酸素や窒素との化合物、SiO₂、窒化珪素、ITO、In₂O₃、ZrO等の化合物によって形成する。

【0027】

磁性層3は、真空薄膜形成技術によって形成する。真空薄膜形成技術としては、真空下で強磁性金属材料を加熱蒸発させ、被処理体上に付着させる真空蒸着法、強磁性金属材料の蒸発を放電中で行うイオンプレーティング法、およびアルゴンを主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こし、生じたアルゴンイオンでターゲットの表面原子をたたき出すスパッタリング法等、いわゆる物理的成膜法（PVD法：Physical Vapor Deposition）が挙げられる。

真空蒸着法は、成膜性が良好で生産性が高く、操作も容易であるという利点を有する。スパッタリング法は、容易に生産することが可能で、成膜性も良好であるという利点を有している。またイオンプレーティング法は、成膜における制御が容易で、成膜性も良好であるという利点を有している。

【0028】

また、本発明に基づく磁気記録媒体10は、MRヘッドやGMRヘッドを具備する記録再生装置に適用するものであり、ノイズの低減化を図り、C/N（キャリア／ノイズ比）の向上を図るために、磁性層3は極めて薄層に形成することが望ましく、特に5nm以上55nm以下に形成することが好ましい。

磁性層3を5nm未満とした場合、例えば高感度のGMRヘッドを用いても充分に再生出力を得られないことがあり、一方55nmよりも厚く形成した場合には、MRヘッド若しくはGMRヘッドを適用した際に、所望とする記録密度の向上を達成できないことがある。

【0029】

磁性層3は、この種の磁気記録媒体の磁性層形成用材料として、通常用いられる従来公知の金属材料または合金をいずれも使用することができる。例えば、Co、Ni等の強磁性金属、Co-Ni系合金、Co-Fe系合金、Co-Ni-Fe系合金、Co-Cr系合金、Co-Pt系合金、Co-Pt-B系合金、Co-Cr-Pt系合金、Co-Cr-Ta系合金、Co-Cr-Pt-Ta系合金等の材料、或いは、これらの材料を酸素雰囲気中で成膜し、膜中に酸素を含有させたもの、または、これらの材料に1種類若しくは2種類以上のその他の元素を含有させたもの等が挙げられる。

【0030】

また、これらの強磁性材料と非固溶であるAl₂O₃、SiO₂、InO₂、ZrO₂等を同時に成膜することにより得られる、Co-Pt-SiO₂、Co-Pt-Al₂O₃等のグラニュラー材料によって磁性層3を形成しても良い。

【0031】

保護層4は、良好な走行耐久性および耐食性を確保するために、ダイヤモンドライクカーボン等によって形成する。保護層4は、上述した下地層2と同様の方法、すなわち真空薄膜形成技術やプラズマCVD法によって形成することができる。

【0032】

また、非磁性支持体1上の磁性層3形成面側とは反対側の主面に、磁気記録媒体10の走行性向上や帯電防止を目的としてバックコート層5を設ける。バック

コート層5は、膜厚0.2~0.7μmであることが好ましく、例えば無機顔料等の固体粒子を結合剤中に分散させ、かつ結合剤の種類に応じて選定された有機溶剤と共に混練して調整されたバックコート層用塗料を非磁性支持体1に塗布することによって形成することができる。

【0033】

さらに、磁性層3が設けられている面側、および磁性層形成面側とは反対面側の最表層を、潤滑剤や防錆剤によってコーティングすることが望ましい。

なお、本発明に基づく磁気記録媒体10は、磁性層3が単層であるものに限らず、複数の磁性層が積層されたものであっても良い。

【0034】

上述した本発明の磁気記録媒体10は、MR再生ヘッドを用いたヘリカルスキン磁気記録システム用の磁気テープとして好適なものである。

ここで、MRヘッドとは、磁気記録媒体10からの信号を、磁気抵抗効果を利用して検出する再生専用の磁気ヘッドである。一般にMRヘッドは、電磁誘導を利用して記録再生を行うインダクティブ型磁気ヘッドよりも感度が高く、再生出力が大きいので、高密度記録に適している。従って再生用磁気ヘッドとしてMRヘッドを用いることにより、高密度記録化を図ることができる。

【0035】

MRヘッドは、例えばNi-Zn多結晶フェライト等のような軟磁性材料からなる一対の磁気シールドに絶縁体を介して挟持された略矩形状のMR素子部を備えたものである。MR素子部の両端からは、一対の端子が導出されており、これらの端子を介して、MR素子部にセンス電流を供給できるようになされている。

MRヘッドを用いて磁気記録媒体からの信号を再生する際は、磁気記録媒体をMR素子部に摺動させ、磁気記録媒体をMR素子部に摺動させた状態で、MR素子部の両端に接続された端子を介してMR素子部にセンス電流を供給し、このセンス電流の電圧変化を検出する。磁気記録媒体を摺動させた状態でMR素子部にセンス電流を供給すると、磁気記録媒体からの磁界に応じてMR素子部の磁化方向が変化し、MR素子部に供給されたセンス電流と磁化方向との相対角度が変化する。そして、MR素子部の磁化方向とセンス電流の方向とがなす相対角度に依

存して抵抗値が変化することとなる。このため、MR素子部に供給するセンス電流の電流値を一定にすることにより、センス電流に電圧変化を生ずることとなる。このセンス電流の電圧変化を検出することにより、磁気記録媒体からの信号磁界が検出され、磁気記録媒体に記録されている信号が再生される。

【0036】

なお、MRヘッドのMR素子は、磁気抵抗効果を示す素子であれば良く、例えば、複数の薄膜を積層することにより、より大きな磁気抵抗効果を得られるようにした、いわゆる巨大磁気抵抗効果素子（GMR素子）も使用可能である。

【0037】

また、MR素子にバイアス磁界を印加する手法は、SALバイアス方式でなくとも良く、例えば、永久磁石バイアス方式、シャント電流バイアス方式、自己バイアス方式、交換バイアス方式、バーバーポール方式、分割素子方式、サーボバイアス方式等、種々の手法が適用可能である。

なお、巨大磁気抵抗効果並びに各種バイアス方式については、例えば、丸善株式会社発行の「磁気抵抗ヘッド 基礎と応用 林和彦訳」に詳細に記載されている。

【0038】

次に、本発明の磁気記録媒体の他の一例について図2を参照して説明する。

図2に示す磁気記録媒体20は、非磁性支持体21上の一主面に磁性層23および保護層24が形成されており、磁性層23の形成面側とは反対側の主面に、膜厚が2nm以上200nm以下の窒化珪素膜よりなる裏面下地層22およびバックコート層25が順次形成された構成を有している。

【0039】

磁気記録媒体20は、特に磁気抵抗効果型磁気ヘッド（MRヘッド）若しくは巨大磁気抵抗効果型ヘッド（GMRヘッド）に対し摺動状態で用いられるものとする。

以下、磁気記録媒体20を構成する各層について説明する。

【0040】

非磁性支持体21、磁性層23、および保護層24としては、上記において図

1に示して説明した磁気記録媒体10の非磁性支持体1、磁性層3、および保護層4とそれぞれ同様の構成を適用することができるため、これらの説明を省略する。

【0041】

図2の磁気記録媒体20においては、特に磁性層23形成面側とは反対側の正面に、裏面下地層22が形成されている点に特徴を有している。

裏面下地層22は、膜厚2nm以上200nm以下の窒化珪素膜とする。

この裏面下地層22は、磁性層23の腐蝕を防止するシールド層としての機能、および長期保存における磁気テープの形状変化を防止する機能を有するものであり、真空薄膜形成技術によって形成することができる。

【0042】

真空薄膜形成技術としては、アルゴンを主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こし、生じたアルゴンイオンで窒化珪素からなるターゲットの表面原子をたたき出すスパッタリング法や、アルゴンと窒素を主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こし、生じたアルゴンや窒素のイオンで珪素からなるターゲットの表面原子をたたき出すとともに窒化反応させる反応性スパッタ法等、いわゆる物理的成膜法（PVD法：Physical Vapor Deposition）が挙げられる。PVD法は、成膜工程が容易で、かつ成膜性も良好であるという利点を有する。

【0043】

また裏面下地層22は、例えばプラズマCVD（化学的気相成長法：Chemical Vapor Deposition）連続膜形成装置を用いて、CVD法によって形成することもできる。

CVD方式としては、メッシュ電極DCプラズマ方式、電子ビーム励起プラズマソース方式、冷陰極イオンソース方式、イオン化蒸着方式、触媒CVD方式等の、従来公知の方式をいずれも使用することができる。上記メッシュ電極DCプラズマ方式は、成膜電流を流すための電極層を非磁性支持体21上に必要とするが、成膜速度に優れているという利点を有している。また、上記電子ビーム励起プラズマソース方式、上記冷陰極イオンソース方式、上記イオン化蒸着方式、および上記触媒CVD方式は、電極層を必要とせず、絶縁体である非磁性支持体2

1上に直接成膜できるという利点を有している。

CVD方式における原料ガスとしては、シランとアンモニア等、従来公知の材料をいずれも使用することができる。また、プラズマ生成時には、HeやN₂等が導入されていても良い。

【0044】

非磁性支持体21と裏面下地層22との間には、窒化珪素膜の成膜性を向上させるために、所定の電極層（図示せず）を形成しても良い。

電極層は、導電性に優れたCo、Cu、Ni、Fe、Zr、Pt、Au、Ta、W、Ag、Al、Mn、Cr、Ti、V、Nb、Moなどの金属材料によって形成することが好ましい。

【0045】

また、裏面下地層22上には、磁気記録媒体20の走行性向上や帯電防止を目的としてバックコート層25を設ける。バックコート層25は、膜厚0.2~0.7μmであることが好ましく、例えば無機顔料等の固体粒子を結合剤中に分散させ、かつ結合剤の種類に応じて選定された有機溶剤と共に混練して調整されたバックコート層用塗料を非磁性支持体1に塗布することによって形成することができる。

【0046】

さらに、磁性層23が設けられている面側、および磁性層形成面側とは反対面側の最表層を、潤滑剤や防錆剤によってコーティングすることが望ましい。

なお、本発明に基づく磁気記録媒体20は、磁性層23が単層であるものに限らず、複数の磁性層が積層されたものであっても良い。

【0047】

上述した図2の磁気記録媒体20は、図1に示した磁気記録媒体10と同様にMR再生ヘッドを用いたヘリカルスキャン磁気記録システム用の磁気テープとして好適なものであり、同様の構成のMRヘッドおよびGMRヘッドを適用して情報信号の再生を行うことができる。

【0048】

なお、上記においては、図1に示すように非磁性支持体1と磁性層3との間に

下地層2を形成した磁気記録媒体10と、非磁性支持体21とバックコート層25との間に裏面下地層22を形成した磁気記録媒体20とをそれぞれ独立して説明したが、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、単独の磁気記録媒体において、図1の下地層2と図2の裏面下地層22が双方形成された構成のものであってもよい。但し、磁気テープの寸法変形が生じないように下地層2と裏面下地層22の膜厚を制御する必要がある。

【0049】

【実施例】

次に、本発明の磁気記録媒体について、具体的に実施例および比較例挙げて説明するが、本発明の磁気記録媒体は、以下の例に限定されるものではない。

【0050】

【実験例A】

以下の例においては、図1に示す構成の磁気記録媒体を作製した。

【実施例A 1】

非磁性支持体1として、膜厚6.3μm、幅150mmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用意した。

先ず、非磁性支持体1上の磁性層形成面側に、膜厚5nmのコーティング層を形成した。コーティング層はアクリルエステルを主成分とする水溶性ラッテックスに直径が10nmのシリカ粒子を攪拌し、非磁性支持体1上に塗布し、密度が 1×10^7 個/mm²程度となるように形成した。

【0051】

次に、非磁性支持体1上に窒化珪素膜からなる下地層2を、図3に示すマグネットロンスパッタ装置30を用いてスパッタリング法によって膜厚2nmに成膜した。

具体的には、マグネットロンスパッタ装置30において、チャンバー31にて覆われた空間を真空ポンプ32により 10^{-4} Paまで減圧し、その後真空ポンプ32側へ排気するバルブ33の角度を全開状態から10度まで絞り排気速度を落とし、ガス導入管34からArガスを導入して真空度を0.8Paに設定した。そして、非磁性支持体1を巻き出しロール35にセットし、-40℃に冷却された

クーリングキャン37の周面に走行させ、巻き取りロール38に順次巻取られるようにした。

そして、クーリングキャン37と45mm程度離れた位置に対向配置された電極39と、窒化珪素(Si_3N_4)からなるターゲット40に、3000Vの電圧をかけ、1.4Aの電流が流れる状態を保持した。これにより非磁性支持体1上に、下地層2となる窒化珪素膜を形成した。なお、窒化珪素膜の膜厚は、成膜時間によって制御することができる。

【0052】

次に、磁性層3を従来公知の蒸着装置を用いて形成した。原料である金属磁性材料をCoとし、酸素ガス導入管から酸素を $6.0 \times 10^{-4} m^3/min$ として導入し、電子銃から電子線を照射して加熱し、反応性真空蒸着により、Co/Co系の磁性層3を膜厚50nmに形成した。このとき、シャッターによって、Co蒸着粒子の最小入射角度を45°とし最大入射角度を90°に調整した。

【0053】

次に、磁性層3上にダイヤモンドライカーボンからなる保護層4を形成した。ダイヤモンドライカーボンからなる保護層4は、プラズマCVD法によって膜厚10nmになるように形成した。

【0054】

次に、ダイヤモンドライカーボンからなる保護層4上に、パーフルオロポリエーテルを膜厚2nmとなるように塗布し、潤滑剤層を形成した。

また、磁性層3を形成した面側とは反対側の面側(裏面)に、走行耐久性を得るために無機顔料として平均粒径20nmのカーボン粒子とウレタン樹脂からなるバックコート用塗料を用い、ダイレクトグラビア法による塗布装置を用いて、バックコート層5を膜厚0.5μmに形成した。

【0055】

最後に、上述のようにして作製した磁気記録媒体の原反を、8mm幅に裁断し、サンプルの磁気テープを得た。これを実施例A1のサンプルとする。

【0056】

〔実施例A2〕

下地層2を膜厚25nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施例A1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔実施例A3〕

下地層2を膜厚50nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施例A1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔実施例A4〕

下地層2としてプラズマCVD法によりカーボン膜を膜厚25nmに形成し、その他の製造条件は上記実施例A1と同様にして、サンプル磁気テープを作製した。

【0057】

〔比較例A1〕

下地層2を形成せず、その他の製造条件は上記実施例A1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔比較例A2〕

下地層2を膜厚1nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施例A1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔比較例A3〕

下地層2を膜厚75nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施例A1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔比較例A4〕

下地層2としてスパッタリング法により、Cu膜を膜厚50nmに形成し、その他の製造条件は上記実施例A1と同様にして、サンプル磁気テープを作製した

【0058】

上記のようにして作製した各サンプル磁気テープについて、以下に示す方法により、耐食性および電磁変換特性の評価を行った。

耐食性は、腐食試験後の磁性層3の磁化劣化率により評価した。なお磁化劣化率は、温度65°C相対湿度90%の環境下にて6日間放置し、放置前の M_{s0} （飽和磁化）と、放置後の M_{s1} （飽和磁化）とをそれぞれ測定し、下記〔数1〕を用

いて算出した。

【0059】

【数1】

$$\text{磁化劣化率 (\%)} = ((M_{s0} - M_{s1}) / M_{s0}) \times 100$$

【0060】

また、電磁変換特性はドラムテスタを用いて測定した。再生用磁気ヘッドとしてはトラック幅5 μmのMRヘッドを用い、記録波長を0.5 μmとしたときのキャリア出力と媒体ノイズの比(CNR)を測定した。

【0061】

上記実施例A1～A4、および比較例A1～A4の磁化劣化率(%)および電磁変換特性の評価結果を下記表1に示す。

なお、磁化劣化率については実用上15%以下であることが望ましく、電磁変換特性(CNR)については下地層2を形成しなかった比較例1のサンプルを基準とし、これよりも-1.0dB以内のものを実用上良好なものとして評価することとした。

【0062】

【表1】

	下地層	成膜方法	下地層膜厚(nm)	磁化劣化率(%)	CNR(dB)
実施例A1	窒化珪素	スパッタリング	2	14	0.0
実施例A2	窒化珪素	スパッタリング	25	6	-0.3
実施例A3	窒化珪素	スパッタリング	50	3	-1.0
実施例A4	窒化珪素	プラズマCVD	25	7	-0.3
比較例A1	なし	なし	0	25	基準
比較例A2	窒化珪素	スパッタリング	1	20	0.0
比較例A3	窒化珪素	スパッタリング	75	3	-1.2
比較例A4	Cu	スパッタリング	50	14	-1.9

【0063】

表1に示すように、下地層の膜厚を2～50nmとして形成した実施例A1～A4のサンプル磁気テープにおいては、電磁変換特性の劣化を-1.0dB以内

に抑制したまま、良好な耐食性を実現することができた。

なお実施例A4のサンプル磁気テープは、実施例A1～A3とは下地層2の成膜方法を異にするものであるが、これらと同等に優れた耐食性が得られたことから、下地層2は窒化珪素膜に限定されず、磁性層3のシールド層としての機能を発揮するものであれば、その他の材料によって形成してもよいことがわかった。

【0064】

比較例A1のサンプル磁気テープにおいては、下地層2を形成しなかったことにより、充分な耐食性が得られなかった。

比較例A2のサンプル磁気テープにおいては、下地層2の膜厚を2nmより薄い1nmとしたことにより、充分な被覆性を得ることができず、所望の耐食性改善の効果が得られなかった。

比較例A3のサンプル磁気テープにおいては、窒化珪素からなる下地層2の膜厚を50nmより厚い75nmとしたことにより、磁性層3表面の粗度が大きくなり、媒体ノイズが増加し電磁変換特性が劣化した。

比較例A4のサンプル磁気テープにおいては、金属膜により下地層2を膜厚を50nmとして形成したが、所定の耐食性は得られるものの、磁性層3表面の粗度が大きくなり、媒体ノイズが増加し電磁変換特性が劣化した。

【0065】

〔実験例B〕

以下の例においては、図2に示す構成の磁気記録媒体を作製した。

〔実施例B1〕

非磁性支持体21として、膜厚6.3μm、幅150mmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用意した。

先ず、非磁性支持体21上の磁性層23を形成する面側に、膜厚5nmのコーティング層を形成した。コーティング層は、アクリルエステルを主成分とする水溶性ラッテックスに直径が10nmのシリカ粒子を攪拌し、非磁性支持体21上に塗布し、密度が 1×10^7 個/mm²程度となるように形成した。

【0066】

次に、非磁性支持体21の磁性層23を形成する面とは反対側の面に、窒化珪

素膜からなる裏面下地層22を、スパッタリング法によって膜厚2nm程度に形成した。

具体的には、図3に示すマグнетロンスパッタ装置30において、チャンバー31にて覆われた空間を真空ポンプ32により 10^{-4} Paまで減圧し、その後真空ポンプ32側へ排気するバルブ33の角度を全開状態から10度まで絞り排気速度を落とし、ガス導入管34からArガスを導入して真空度を0.8Paに設定した。そして、非磁性支持体21を巻き出しロール35にセットし、-40℃に冷却されたクーリングキャン37の周面に走行させ、巻き取りロール38に順次巻取られるようにした。

そして、クーリングキャン37と45mm程度離れた位置に対向配置された電極39と、窒化珪素(Si_3N_4)からなるターゲット40に、3000Vの電圧をかけ、1.4Aの電流が流れる状態を保持した。これにより非磁性支持体21上に、裏面下地層22となる窒化珪素膜が形成される。なお、窒化珪素膜の膜厚は、成膜時間によって制御することができる。

【0067】

次に、磁性層23を従来公知の蒸着装置を用いて形成した。原料である金属磁性材料をCoとし、酸素ガス導入管から酸素を $6.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ として導入し、電子銃から電子線を照射して加熱し、反応性真空蒸着により、Co/CoO系の磁性層23を膜厚50nmに形成した。このときシャッターによって、Co蒸着粒子の最小入射角度を45°とし最大入射角度を90°に調整した。

【0068】

次に、磁性層23上にダイヤモンドライクカーボンからなる保護層24を形成した。ダイヤモンドライクカーボンからなる保護層24は、プラズマCVD法によって膜厚10nmになるように形成した。

【0069】

次に、ダイヤモンドライクカーボンからなる保護層24上に、パーフルオロポリエーテルを膜厚2nmとなるように塗布し、潤滑剤層を形成した。

また、磁性層23を形成した面側とは反対側の面側(裏面)に、走行耐久性を得るために無機顔料として平均粒径20nmのカーボン粒子とウレタン樹脂から

なるバックコート用塗料を用い、ダイレクトグラビア法による塗布装置を用いて、バックコート層5を膜厚0.5μmに形成した。

【0070】

最後に上述のようにして作製した磁気記録媒体の原反を8mm幅に裁断し、サンプルの磁気テープを得た。これを実施例B1のサンプルとする。

【0071】

〔実施例B2〕

裏面下地層22を膜厚100nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施例B1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔実施例B3〕

裏面下地層22を膜厚200nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施例B1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔実施例B4〕

裏面下地層22として、プラズマCVD法により窒化珪素膜を膜厚100nmに形成し、その他の製造条件は上記実施例B1と同様にして、サンプル磁気テープを作製した。

〔実施例B5〕

裏面下地層22を膜厚100nmとして形成し、バックコート層25を形成しなかった。その他の製造条件は上記実施例B1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

【0072】

〔比較例B1〕

裏面下地層22を形成せず、その他の製造条件は上記実施例B1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔比較例B2〕

裏面下地層22を膜厚1nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施例B1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

〔比較例B3〕

裏面下地層22を膜厚250nmとして形成し、その他の製造条件は上記実施

例B1と同様にしてサンプル磁気テープを作製した。

【比較例B4】

裏面下地層22を形成せず、非磁性支持体21上の磁性層形成面側に膜厚100nmの下地層を形成した。

【比較例B5】

裏面下地層22として、スパッタリング法によりCu膜を膜厚200nmに形成し、その他の製造条件は上記実施例B1と同様にして、サンプル磁気テープを作製した。

【0073】

上記のようにして作製した各サンプル磁気テープについて、以下に示す方法により、耐食性および機械的寸法変化の評価を行った。

耐食性は、腐食試験後の磁性層23の磁化劣化率により評価した。なお磁化劣化率は、温度65°C相対湿度90%の環境下にて144時間放置し、放置前のM_{s0}（飽和磁化）と、放置後のM_{s1}（飽和磁化）とをそれぞれ測定し、下記【数2】を用いて算出した。

【0074】

【数2】

$$\text{磁化劣化率 (\%)} = ((M_{s0} - M_{s1}) / M_{s0}) \times 100$$

【0075】

機械的寸法変化については、この評価を行うために磁気記録媒体の保存に関する加速条件を設定した。図4に、温度60°C湿度95%で保存した場合と、温度20°C湿度60%で保存した場合との、耐食性および寸法変化量における対応保存時間（日数）を示す。図4によれば、温度60°C湿度95%で144時間保存すると温度20°C湿度60%で約6.5年、温度60°C湿度95%で255時間保存すると温度20°C湿度60%で約15年保存した状態と同等になることがわかる。

【0076】

また、機械的寸法の変化量は、カッピング量の変化を指標とし、図5で示されるカッピング測定装置50により測定した。すなわち磁気テープサンプル51の

中央部とエッジ部に対して光学顕微鏡52にて100倍の倍率で焦点を合わせ、所定の保存時間が経過した後、光学顕微鏡52の上下ステージに連動したマイクロメータ53にて中央部とエッジ部の高さの差を読み取った。カッピングの正負は、磁性層面側を上にし、磁性層面側に凸な状態を負のカッピングとし、その逆に磁性層面側に凹な状態を正のカッピングとした。

【0077】

上記実施例B1～B5、および比較例B1～B5の磁化劣化率(%)および寸法変化量(mm)の評価結果を下記表2に示す。

なお、磁化劣化率(%)については実用上15%以下であることが望ましく、寸法変化量については、±0.5mm以内のものを実用上良好なものとして評価することとした。

【0078】

【表2】

	裏面下地層	成膜方法	裏面下地層膜厚(nm)	磁化劣化率(%)	寸法変化量(mm)
実施例B1	窒化珪素	バッタリング	2(裏面側)	14	0.40
実施例B2	窒化珪素	バッタリング	100(裏面側)	8	0.05
実施例B3	窒化珪素	バッタリング	200(裏面側)	3	-0.45
実施例B4	窒化珪素	アラズマCVD	100(裏面側)	7	0.05
実施例B5	窒化珪素	バッタリング	100(裏面側)	10	0.10
比較例B1	なし	なし	0(裏面側)	25	0.45
比較例B2	窒化珪素	バッタリング	1(裏面側)	20	0.40
比較例B3	窒化珪素	バッタリング	250(裏面側)	3	-0.85
比較例B4	窒化珪素	バッタリング	100(磁性層側)	2	0.90
比較例B5	Cu	バッタリング	200(裏面側)	16	-1.05

【0079】

表2に示すように、裏面下地層22の膜厚を2～200nmとして形成した実施例B1～B5のサンプル磁気テープにおいては、寸法変化量を実用上良好な範囲である±0.5mm以下に抑制したまま、良好な耐食性を得ることができた。

また、実施例B4のサンプルにおいては、実施例B1～B3、および実施例B5と裏面下地層22の成膜方法が異なるが、これらと同等に優れた耐食性を有するものであった。このことから裏面下地層22の成膜方法に依存せず、いずれに

おいても実用上良好な寸法安定性を有し、かつ良好な耐食性を得ることができることがわかった。

また、実施例B5のサンプル磁気テープは、バックコート層25を形成しなかったものであるが、この例においても寸法変化量を±0.5mm以下に抑制したまま、良好な耐食性が得られていることから、裏面下地層22がシールド層としての機能を有效地に発揮していることが分かった。

【0080】

比較例B1のサンプル磁気テープにおいては、裏面下地層22を形成しなかったので、充分な耐食性を得ることができなかった。

比較例B2のサンプル磁気テープにおいては、裏面下地層22の膜厚を2nmより薄い1nmとしたことにより、充分な被覆性を得ることができず、所望の耐食性改善の効果が得られなかった。

比較例B3のサンプル磁気テープにおいては、裏面下地層22の膜厚を2.00nmより厚い250nmしたことにより磁気テープの変形が生じ、寸法変化量がマイナス側に大きくなり、所望の保存性改善の効果が得られなかった。

比較例B4のサンプル磁気テープにおいては、裏面下地層22を形成せず、図1に示した磁気記録媒体のように磁性層形成面側に下地層を膜厚100nmに形成した構成としたので、磁気テープの変形が生じてしまい、寸法変化がプラス側に大きくなり、所望の保存性改善の効果が得られなかった。

比較例B5のサンプル磁気テープでは、金属膜により膜厚200nmの裏面下地層22を形成して所望する耐食性を得ることとしたが、寸歩変化量がマイナス側に大きくなり、所望の保存性改善の効果が得られず、また所望の耐食性改善の効果が得られなかった。

【0081】

【発明の効果】

本発明によれば、非磁性支持体の一主面に真空薄膜形成技術により形成した膜厚5.5nm以下の磁性層を有する高密度記録の磁気記録媒体において、磁性層と非磁性支持体との間に、膜厚2nm以上50nm以下の窒化珪素膜からなる下地層を形成した構成したことにより、電磁変化特性を劣化させることなく、磁気

記録媒体の耐食性の向上を図ることができた。これにより、例えばテープストリーマー用途を始めとした各種の磁気記録テープシステムに好適で、かつ保存安定性に優れた高記録密度の磁気記録媒体を提供することができた。

【0082】

また、本発明に基づく磁気記録媒体は、薄層の磁性層を有しつつ顕著な耐食性の改善効果を実現したものであるので、高再生感度を有するMRヘッド若しくはGMRヘッドに極めて好適なものとすることができた。

【0083】

また、本発明によれば、非磁性支持体の一主面に真空薄膜形成技術により形成した厚さ55nm以下の磁性層を有する磁気記録媒体において、非磁性支持体上の磁性層が形成される面と反対の面に、膜厚2nm以上200nm以下の窒化珪素膜からなる裏面下地層を形成したことにより、電磁変化特性の劣化を低減化させつつ、耐食性の向上を図り、かつ長期保存における寸法変化を低減させ、保存性安定性の向上を図ることができた。

これにより例えば、テープストリーマー用途を始めとした各種の磁気記録テープシステムに好適で、かつ保存安定性に優れた高記録密度の磁気記録媒体を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の磁気記録媒体の一例の概略構成図を示す。

【図2】

本発明の磁気記録媒体の他の一例の概略構成図を示す。

【図3】

下地層および裏面下地層形成用のマグнетロンスパッタ装置の概略構成図を示す。

【図4】

所定条件下における保存時間と相当保存日数の加速条件を示す。

【図5】

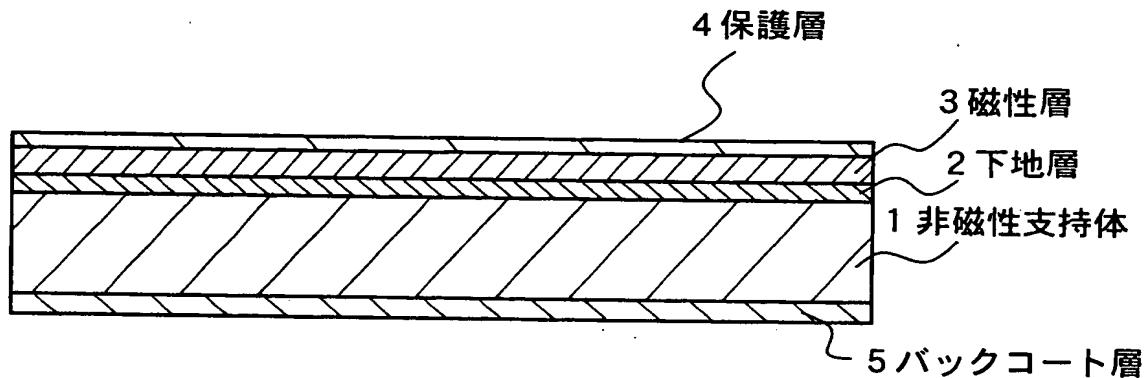
磁気テープのカッピング測定装置の概略構成図を示す。

【符号の説明】

1 ……非磁性支持体、 2 ……下地層、 3 ……磁性層、 4 ……保護層、 5 ……バ
ックコート層、 10 ……磁気記録媒体、 20 ……磁気記録媒体、 21 ……非磁性
支持体、 22 ……裏面下地層、 23 ……磁性層、 24 ……保護層、 25 ……バッ
クコート層、 30 ……マグネットロンスパッタ装置、 31 ……チャンバー、 32 ……
…真空ポンプ、 33 ……バルブ、 34 ……ガス導入管、 35 ……巻き出しロール
、 37 ……クーリングキャン、 38 ……巻き取りロール、 39 ……電極、 40 ……
ターゲット、 50 ……カッピング測定装置、 51 ……磁気テープサンプル、 5
2 ……光学顕微鏡、 53 ……マイクロメータ

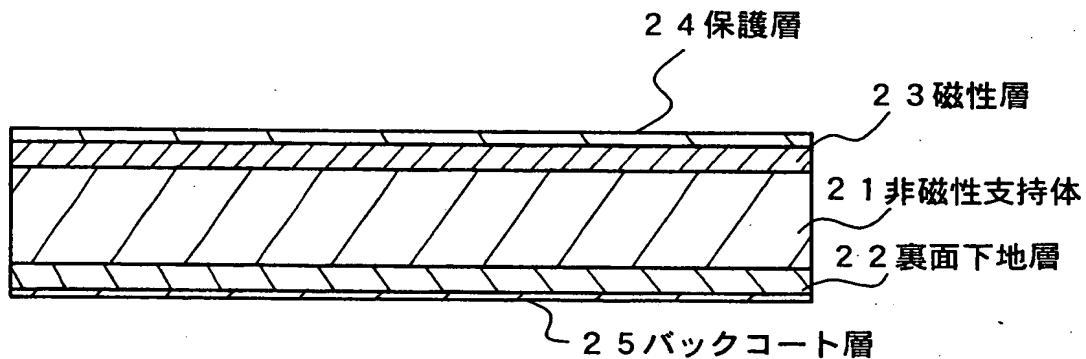
【書類名】 図面

【図1】



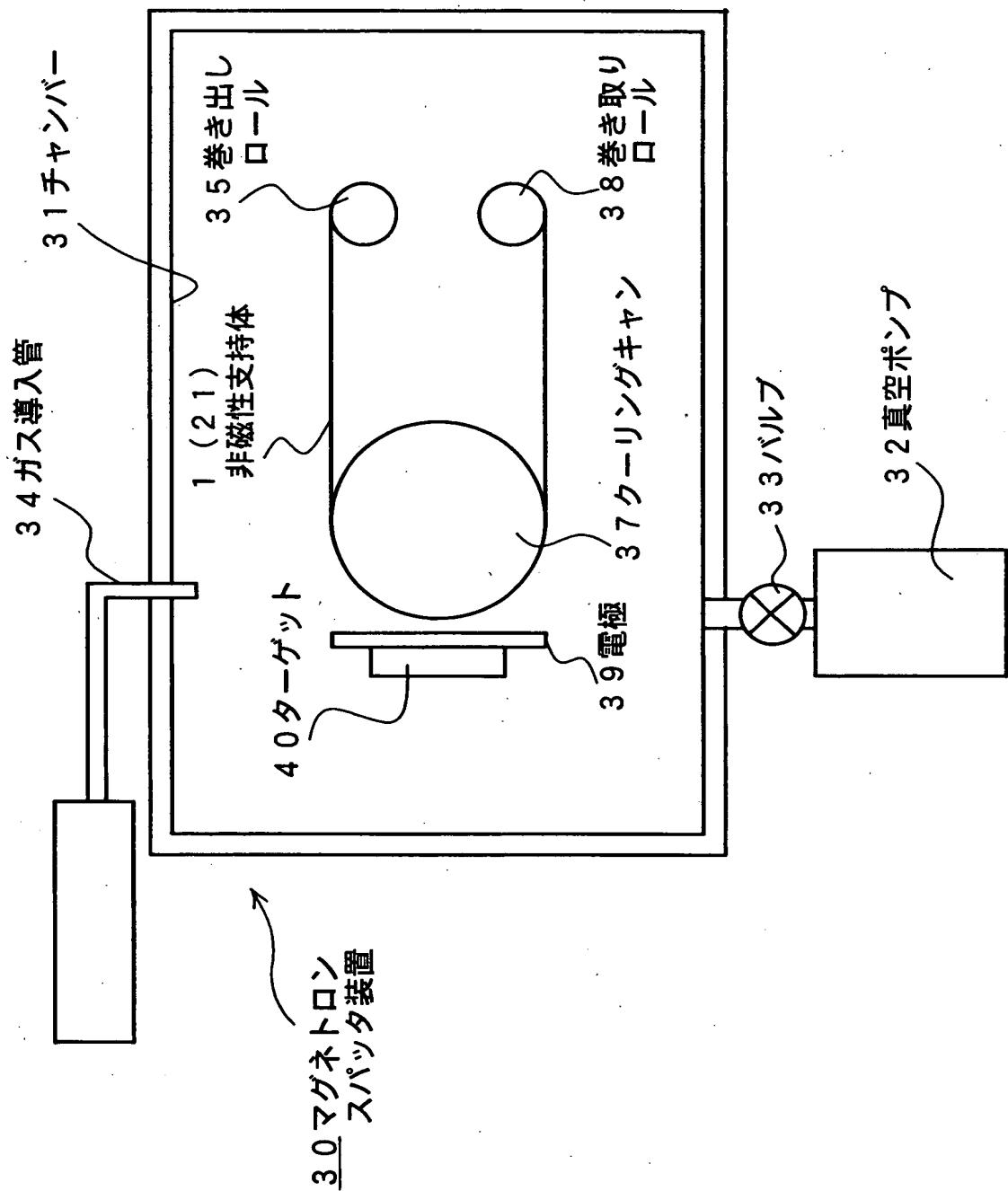
1.0 磁気記録媒体

【図2】

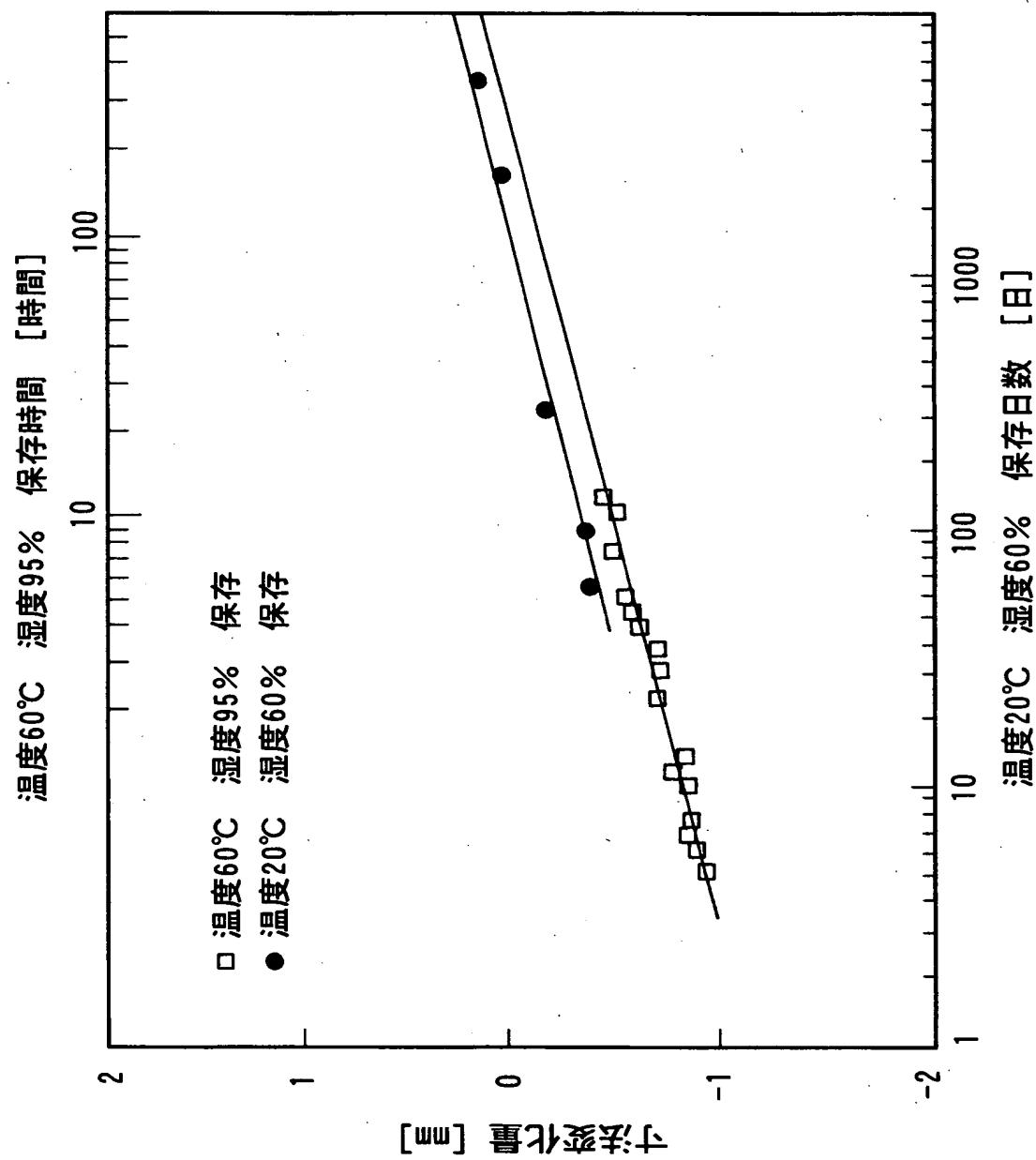


2.0 磁気記録媒体

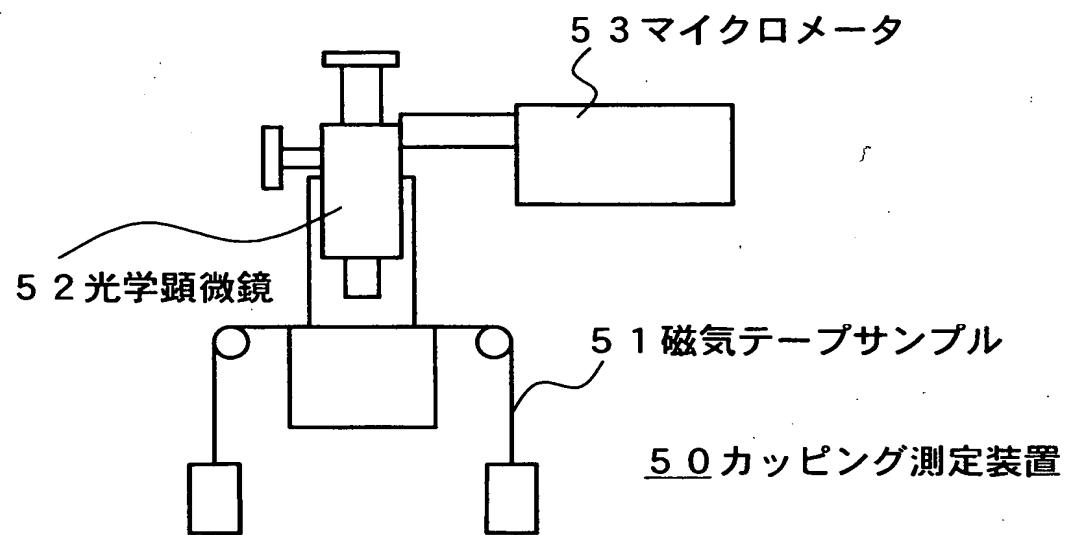
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性、電磁変換特性、および保存安定性に優れた磁気記録媒体を得る。

【解決手段】 長尺状の非磁性支持体1の一主面に、下地層2、および真空薄膜形成技術によって形成された膜厚55nm以下の磁性層3を有する磁気記録媒体10において、下地層2を膜厚2nm以上50nm以下の窒化珪素膜よりもとし、磁気抵抗効果型磁気ヘッド若しくは巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを摺動することにより信号の記録、再生が行われるものとする。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社